



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Patentschrift**  
⑩ **DE 198 37 505 C 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 37 505.0-45  
㉑ Anmeldetag: 19. 8. 98  
㉒ Offenlegungstag: -  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 30. 12. 99

㉔ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 04 B 35/113**  
C 01 F 7/00  
G 01 N 27/407  
G 01 N 27/333  
// G 01 N 23/00

DE 198 37 505 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:  
Dornier GmbH, 88039 Friedrichshafen, DE

㉖ Teil in: 198 61 087.4

㉗ Erfinder:  
Hürland, Armin, Dipl.-Min., 88048 Friedrichshafen, DE;  
Moos, Ralf, Dr., 88048 Friedrichshafen, DE;  
Kayser, Armin, Dipl.-Werkstoff-Ing., 88090 Immenstaad, DE; Plog, Carsten, Dipl.-Phys. Dr., 88677 Markdorf, DE

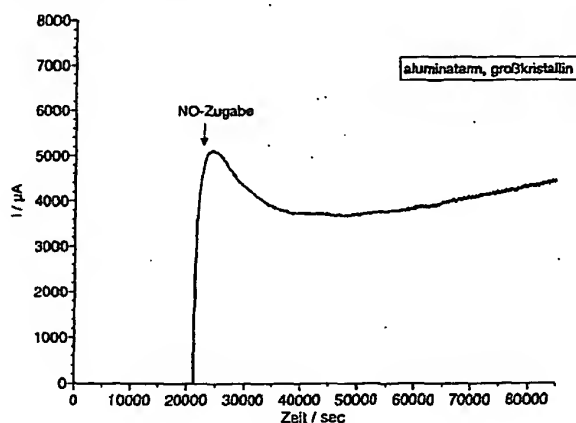
㉘ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE 197 13 633 C1  
DE 197 14 364 A1  
US 55 73 873  
US 55 38 808  
US 54 66 350  
US 46 64 849

J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983), 166-169;  
Amer. Ceram. Soc. Bull. 60 (1981), 494-496;  
Sensors and Actuators 12 (1987), S.449-453;  
Solid State Ionics 52 (1992), S.339-346;  
Solid State Ionics 86-88 (1996), S.1101-1105;  
Rev. Int. Hautes Temper. et Refract., 9 (1972),  
S.153-160;  
Solid State Ionics 13 (1984), S.166-169;  
Inorganic chemistry 6 (1969), S.2531-2533;  
Rev. Hautes Temper. et Refract., 1 (1964), S.221-  
227;  
Mat. Res. Bull., 28 (1993), S.145-157;

㉙ Nitrosyl-Ionen leitender Werkstoff aus  $\text{NO}^+-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  und Verfahren zu seiner Herstellung

㉚ Die Erfindung betrifft einen Nitrosyl-Ionen leitenden Werkstoff aus  $\text{NO}^+-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ , der erfindungsgemäß einen Gehalt an  $\text{MeAlO}_2$  von unter 2,4 Molprozent aufweist, wobei Me mindestens ein einwertiges Metall aus Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Silber oder Tantal ist. Ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffs wird ebenfalls beschrieben.



DE 198 37 505 C 1

Die Erfindung betrifft einen Nitrosyl-Ionen ( $\text{NO}^+$ ) leitenden Werkstoff aus  $\text{NO}^+-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Festelektrolyte wie  $\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  (allgemein  $\text{Na}-\beta$ -Aluminiumoxide) finden neben der klassischen Verwendung in elektrochemischen Zellen, wie etwa der Natrium-Schwefel-Batterie zelle nach z. B. US 5,538,808 oder der Natrium-Nickelchlorid-Batterie zelle nach z. B. US 5,573,873 zunehmend auch für elektrochemische Sensoren /1/, /2/, /3/, US 5,466,350 und die Herstellung elektrooptischer Materialien, z. B. nach US 4,664,849 Verwendung.

Die Struktur der Natrium- $\beta$ -Aluminiumoxide ist durch einen regelmäßigen Schichtaufbau aus Aluminiumoxidblöcken mit Spinell-Struktur und zwischengelagerten Natriumoxidschichten gekennzeichnet. Aus einer hohen Defektkonzentration in diesen Schichten resultiert eine gute Beweglichkeit der Natrium-Ionen in der Schichtebene. Es fassen sich zwei Strukturen ( $\beta$  und  $\beta''$ ) mit unterschiedlicher Ionenleitfähigkeit unterscheiden. Die ionisch höher leitende Struktur mit einem höheren Anteil an Natrium-Ionen wird als  $\beta''$ -Phase bezeichnet. Die Struktur dieser Phase resultiert aus einer Überlagerung von je drei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinellblöcken welche durch Natriumoxidschichten verbunden sind.

Die  $\beta$ -Phase dagegen besteht aus je zwei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinellblöcken, verbunden durch Natriumoxidschichten, welche hier eine kristallographische Spiegelebene bilden /4/. Die Stabilität der  $\beta''$ -Phase kann durch verschiedene Ionen, z. B. Lithium, Magnesium oder Nickel, welche Aluminium in den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinellblöcken ersetzen, aber auf die Ionenleitfähigkeit keinen Einfluß haben, erhöht werden /5/.

Eine höhere Natrium-Ionenleitfähigkeit erhält man, wenn beim Herstellen der Keramik dafür Sorge getragen wird, daß möglichst viele Natrium-Ionen, d. h. auch möglichst viele mobile ionische Ladungsträger, in die Struktur eingebaut werden. Der Sinterprozeß findet daher in geschlossenen Tiegeln unter Atmosphären mit hohem Natrium-Dampfdruck statt /6, 7/. Zusätzlich bildet sich beim Sintern auch Natriumaluminat ( $\text{NaAlO}_2$ ) als Zweitphase aus, das mittels einfacher Röntgendiffraktometrie (XRD) nachgewiesen werden kann. Dieser Effekt der Zweitphasenbildung tritt auch beim Sintern von reinphasigem  $\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  auf. Für die Anwendung in Batterien wird diese Zweitphasenbildung aufgrund der höheren Ionenleitfähigkeit in Kauf genommen, da die von der Aluminatbildung stammende Feuchteempfindlichkeit für diese Anwendungen nicht stört, da die Batteriezellen vakuumdicht versiegelt sind. Es verwundert daher nicht, daß handelsübliches  $\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zweitphasen aus Natriumaluminat enthält. Für manche Anwendungen ist es aber vorteilhaft mit möglichst aluminatarmem  $\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu arbeiten.

Die bisherigen Angaben für  $\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  gelten auch für andere Werkstoffe, bei der das Na durch ein anderes einwertiges Metallion, nämlich Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Silber oder Tantal, ersetzt ist. Diese Stoffklasse wird im folgenden mit  $\text{Me}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  bezeichnet, mit Me: Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Silber oder Tantal.

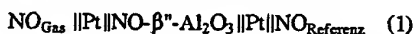
Ein weiteres Anwendungsgebiet für  $\text{Me}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  erschließt sich durch den Ionenaustausch von Natrium gegen Nitrosyl-Kationen wie in der DE 197 14 364 A1 oder in der US 5,466,350 vorgeschlagen. Der durch Ionenaustausch erhaltene Nitrosyl-Ionen leitende Werkstoff wird mit  $\text{NO}^+-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  bezeichnet. Neben der Verwendung für potentiometrische NO-Sensoren bietet sich ein Nitrosyl-Kationenleiter für die Entstickung von motorischen Abgasen nach DE 197 13 633 C1 an. Eine Messung oder Steuerung des

Stromflusses erlaubt die Bestimmung oder Steuerung der "gepumpten" Menge an Stickoxid, so daß eine Dosierung mit Reduktionsmitteln für die katalytische Umsetzung oder eine andersartige Entstickung problemlos möglich ist.

Bisherige Nitrosyl-Kationenleiter auf der Basis der  $\text{Me}-\beta''\text{-Aluminat}$  wurden entweder ausgehend von Einkristallen hergestellt /8/, oder sie wurden wie in der US 5,466,350 aus polykristallinem  $\text{Me}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  gefertigt. Es wird in der Literatur (mit Ausnahme der DE 197 14 364 A1) von keinem polykristallinen Nitrosyl-Kationenleiter auf der Basis von  $\text{Me}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  berichtet. Die DE 197 14 364 A1 stellt ein Verfahren vor, das es ermöglicht, den Ionenaustausch von Natrium-Ionen gegen Nitrosyl-Kationen in der Gasphase an einer  $\text{Me}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramik durchzuführen. Eine genaue Analyse dieser Patentanmeldung zeigt, daß die Messungen überwiegend an herkömmlichen technischen Keramiken durchgeführt wurden, welche – wie oben erwähnt allgemein üblich – einen gewissen Überschuß an Natriumaluminat aufweisen.

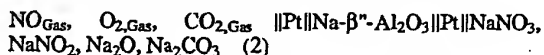
Eine genaue Analyse der Experimente, die in der DE 197 14 364 A1 beschrieben sind, zeigt darüber hinaus, daß nur ein unvollständiger Austausch des Natrium-Ions gegen das Nitrosyl-Ion stattgefunden hat. Dies hängt ursächlich mit dem Aluminatgehalt im Festelektrolyten zusammen, wie anhand untenstehender Meßkurven noch (Fig. 1 bis Fig. 4) verdeutlicht wird. Dadurch findet in diesem Material eine ionische Leitfähigkeit sowohl von Natrium-Ionen als auch von Nitrosyl-Ionen statt. Für die in der DE 197 14 364 A1 vorgeschlagenen Anwendung als Gassensor besitzt dieser aluminathaltige Werkstoff den Nachteil, daß nicht klar ist, ob die Potentialbildung zwischen den beiden Membranen auf Grund einer NO-Konzentrationsdifferenz oder auf Grund einer Na-Konzentrationsdifferenz stattfindet.

Für den Fall der reinen NO-Ionenleitung würde sich folgende elektrochemische Zelle ergeben:



Als Elektrode wurde hier exemplarisch Platin angenommen. Ein solcher Sensor eignet sich als selektiver Stickoxidsensor, da sein sensitives Element, aus einer ausschließlich NO-Ionen leitenden Membran besteht.

Für den Fall einer rein Na-Ionen leitenden Membran ergäbe sich die Zelle nach Glg. 2:



Da in diesem Fall eine Na-Ionen leitende Membran vorliegt, geschieht die Potentialbildung über die Natriumaktivität von Nitraten, Nitriten, Carbonaten oder Oxiden, die sich an der Drei-Phasengrenze "Membran – Elektrode – Natriumverbindung mit variabler Natriumaktivität" einstellen. Man hätte dann mit Querempfindlichkeiten auf  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  zu rechnen. Zudem treten Instabilitäten bei höheren Temperaturen bedingt durch die Zersetzung der Nitrats, Nitrite oder Carbonate auf.

Allerdings wurde in der DE 197 14 364 A1 im Hinblick auf eine verbesserte Leitfähigkeit und Hydrolysebeständigkeit in einem speziellen Ausführungsbeispiel eine  $\text{Na}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramik eingesetzt, die einen geringen  $\text{NaAlO}_2$ -Gehalt von unter 0,5 Gew.-% aufweist. Trotz dieses geringen  $\text{NaAlO}_2$ -Gehalts werden jedoch nur relativ geringe Austauschgrade erreicht. Ein Verfahren zur Herstellung dieses Werkstoffs ist nicht angegeben.

Für die Entstickung von motorischen Abgasen durch eine "NO-Pumpe" nach DE 197 13 633 C1 ist der Werkstoff alu-

minathaltiges  $\text{NO}^+-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$  ebenfalls nur bedingt geeignet, da eine hohe ionische Leitfähigkeit Voraussetzung ist, um ausreichende NO-Pumpströme erzwingen zu können. Da mit steigendem Austauschgrad die Nitrosyl-Ionenkonzentration im Werkstoff, d. h. die Ladungsträgerdichte und damit die ionische Leitfähigkeit zunimmt, ist ersichtlich, daß ein möglichst großer Austauschgrad nötig ist, um die große im Abgas anfallende Menge an Stickoxiden auspumpen zu können.

Im schwefelhaltigen, sauerstoffreichen Abgas, das typisch für einen Diesel- oder magerbetriebenen Benzinmotor ist, kann bedingt durch das Natriumaluminat eine Sulfatbildung stattfinden, die sowohl den Sensoreffekt zunichte macht als auch ein Erzwingen von NO-Pumpströmen verhindert.

Weiterhin ist durch das hygroskopische Verhalten des Natriumaluminates keine Lagerung eines aus diesem Werkstoff hergestellten Bauteiles in Luft möglich [9], was eine Anwendung in den meisten Fällen verhindert.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Nitrosyl-Ionen leitenden  $\text{NO}^+-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoff anzugeben, mit der die oben aufgezählten Nachteile des Standes der Technik überwunden werden. Insbesondere sollte der Werkstoff eine hohe  $\text{NO}^+$ -Ionenleitfähigkeit aufweisen.

Erfindungsgemäß ist der Nitrosyl-Ionen leitende  $\text{NO}^+-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoff extrem arm an Aluminaten ( $\text{MeAlO}_2$ , wobei Me mindestens ein einwertiges Metall aus Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Silber oder Tantal ist), bevorzugt aluminatfrei. Der maximal tolerable Aluminatgehalt liegt bei 2,4 Molprozent. Bei  $\text{NaAlO}_2$  (Natriumaluminat) entspricht dies 0,7 Gew.-%.

Insbesondere weist der erfindungsgemäße Nitrosyl-Ionen leitende  $\text{NO}^+-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoff ein großkristallines Gefüge auf. Der mittlere Kristallitdurchmesser, gemessen senkrecht zur c-Achse des  $\text{NO}^+-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalls beträgt mindestens 40  $\mu\text{m}$ .

Das erfindungsgemäße Material weist eine sehr hohe  $\text{NO}^+$ -Ionenleitfähigkeit auf und kann in feuchter Luft gelagert werden. Gegen schwefelhaltiges mageres Abgas ist das Material stabil, da keine Sulfatbildung stattfinden kann.

Es kann insbesondere als sensitive Komponente eines Stickoxid-Gassensors verwendet werden.

Eine weitere vorteilhafte Anwendung ist der Einsatz als NO-selektive Membran zur Entfernung von Stickoxiden aus gasförmigen Medien mittels einer elektrochemischen Pumpzelle.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß aus dem Werkstoff keramisches  $\text{Me}-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$  ein  $\text{NO}^+$ -Ionenleiter nur dann durch Ionenaustausch hergestellt werden kann, wenn die  $\text{Me}-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik in extrem aluminatarmer, am besten aluminatfreier Form, und großkristallin vorliegt. Nur dann wird der Ionenaustauschgrad von Nitrosyl gegen Metall-Kationen für die Anwendungszwecke als  $\text{NO}^+$ -Ionenleiter ausreichende Größenordnungen erreichen.

Ein Verfahren, um den Aluminatgehalt im Werkstoff  $\text{Me}-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$  gezielt einstellen zu können ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Patentanmeldung. Dabei wird herkömmlichem, technisch üblichem  $\text{Me}-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$  eine definierte Menge  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zugegeben, um zu erreichen, daß die gebildeten Aluminatphasen sich während nachfolgender thermischer Prozessschritte in  $\text{Me}-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$  umwandeln.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen unter Bezugnahme auf Diagramme näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1: Stromverlauf während des Ionenaustausches von Nitrosyl-Kationen gegen Natrium-Kationen für einen feinkristallinen, aluminathaltigen  $\text{Na}-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$ -Formkörper.

Fig. 2: Stromverlauf während des Ionenaustausches von Nitrosyl-Kationen gegen Natrium-Kationen für einen feinkristallinen, aluminatarnten  $\text{Na}-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$ -Formkörper.

Fig. 3: Stromverlauf während des Ionenaustausches von Nitrosyl-Kationen gegen Natrium-Kationen für einen großkristallinen, aluminathaltigen  $\text{Na}-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$ -Formkörper.

Fig. 4: Stromverlauf während des Ionenaustausches von Nitrosyl-Kationen gegen Natrium-Kationen für einen großkristallinen, aluminatarnten  $\text{Na}-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$ -Formkörper.

Fig. 5: Aluminatgehalt in  $\text{Na}-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der Zugabe an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Fig. 6: Entwicklung des (102)-Peaks von  $\text{NaAlO}_2$  bei  $2\theta = 30,3^\circ$  ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) im Röntgendiffraktogramm mit Variation der Aluminat-Kompensation durch  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zugabe bei handelsüblichem  $\text{Na}-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver.

Die Fig. 1 bis 4 zeigen, wie beim Austausch von NO aus der Gasphase gegen Natrium der Strom während des Austausches vom Aluminatgehalt und vom Gefüge abhängt. Dabei wurde das Verfahren folgendermaßen durchgeführt:

Poröse Elektroden wurden beidseitig in geeigneter Anzahl und Anordnung auf eine scheibchenförmige  $\text{Na}-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik aufgebracht. Die Probe wurde in einen Ofen auf Temperaturen zwischen  $300^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  in eine Atmosphäre aus  $\text{N}_2$  gebracht. An die Probe wurde eine Spannung von  $U_0 = 2\text{ V}$  angelegt und der Strom gemessen. Nachdem der Polarisationsstrom abgeklungen war, wurde die Atmosphäre von reinem  $\text{N}_2$  auf  $50\%\text{N}_2/50\%\text{NO}$  geändert. Dieser Zeitpunkt ist in den Figuren markiert. Der danach zu beobachtende Strom resultiert von der Abscheidung des Natriums auf einer Seite der Probe bei gleichzeitigem Einbau von  $\text{NO}^+$  aus der Gasphase auf  $\text{Na}^+$ -Plätze in die  $\text{Na}-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$ -Struktur. Die Meßergebnisse der Fig. 1 bis 4, die alle unter gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen wurden, zeigen sehr deutlich, wie der Ionenaustauschstrom vom Aluminatgehalt und von der Morphologie des keramischen Formkörpers abhängt. Deutlich ist zu erkennen, wie bei aluminathaltigen Proben (Fig. 1 und 3), der Ionenstrom während des Ionenaustausches mit der Zeit abnimmt und schließlich nur noch Werte von kleiner  $50\text{ }\mu\text{A}$  annimmt. Bei aluminatarnten Proben (Fig. 2 und 4) findet man nach einer kurzzeitigen Abnahme eine andauernde Zunahme des Stromes auf ein wesentlich höheres Niveau. Das keramische Gefüge ändert nicht den zeitlichen Verlauf des Ionenstromes während des Ionenaustausches, aber seine Größe wird dadurch beeinflusst. Man erkennt aus dem Vergleich der Fig. 1 mit 3 bzw. 2 mit 4, daß das Gefüge einen Einfluß um den Faktor 5 bis 10 auf den Ionenstrom während des Austausches hat. Offensichtlich weisen also aluminatarne, großkristalline  $\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken den größten Austauschgrad auf.

Der Austauschgrad kann auch durch Analyse des Natriumgehaltes mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) an Schlämten solcher Proben bestimmt werden. Auch hierbei zeigt sich, daß in aluminatarnten, großkristallinen  $\text{Na}-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken die größte Natrium-Abreicherung gefunden wird. Dies geht soweit, daß in vielen Körnern überhaupt kein Natrium mehr gefunden wird, obwohl es vorher mit 13,2 Mol% im Gefüge vorhanden war.

Im folgenden wird ein erfindungsgemäßes Verfahren beschrieben, mit dem aluminatarne  $\text{Me}-\beta^--\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken mit einstellbarer Dichte und einstellbarer Korngröße hergestellt werden können. Dazu werden zuerst aus einem Ausgangspulver einige herkömmliche aluminathaltige Proben hergestellt und ihr Aluminatgehalt durch ein geeignetes, dem Fachmann bekanntes Verfahren bestimmt. Zur Reduzierung des Aluminatgehaltes wird danach dem Ausgangspulver in einem zweiten Schritt  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , das als Kompensat dient, zugemischt. Aus dem zugemischten  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und den überschüssigen Aluminatphasen entsteht beim anschließenden

den Sinterprozeß wieder Me- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dabei wird ausgenutzt, daß die Strukturverwandtschaft von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Me- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Aluminat für eine fast vollständige Umsetzung sorgt, wie für Na- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in /9/ und /10/ gezeigt wurde. Fig. 5 verdeutlicht das Verfahren. Die nicht  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompensierte Probe besaß einen Natriumaluminatgehalt von ca. 1,65 Gew.-%; das entspricht dem y-Wert am Nullpunkt der x-Achse. Mit einer Zumischung von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und anschließender Sinterung kann der Aluminatgehalt dem Diagramm entsprechend drastisch verringert werden. Eine übermäßige Zugabe von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist allerdings nicht sinnvoll, da bei zu hohen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Beimengungen der Aluminatgehalt nur noch unwesentlich verringert wird. Zudem wandelt sich das unverbrauchte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um. Fig. 6 zeigt einen Ausschnitt aus Röntgendiffraktogrammen, die an den selben polykristallinen Na- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben aufgenommen wurden, deren Aluminatgehalt in Fig. 5 aufgetragen ist. Dabei wurde in Fig. 6 der (102)-Peak von Natriumaluminat (NaAlO<sub>2</sub>) bei  $2\theta = 30,3^\circ$  (Cu-K $\alpha$ -Strahlung) ausgewertet.

Ein großer Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß keramische aluminatarne Me- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Formkörper direkt aus dem Pulver hergestellt werden können. Dies kann vorteilhaft durch Preß- und Sintertechnik oder durch keramische Spritzgußtechnik erfolgen. Nach der Formgebung erfolgt eine Wärmebehandlung (Brennen) sowie ein Ionenaustausch, bei der das Me- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in NO<sup>+</sup>- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewandelt wird.

Mit diesem Verfahren können aus einer Mischung von handelsüblichem Me- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das Zweitphasen aus Metalaluminaten (MeAlO<sub>2</sub>) enthält, dichte Formkörper im wesentlichen aluminatfrei hergestellt werden.

Folienartige NO<sup>+</sup>- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werkstoffe können vorteilhaft unter Einsatz von Folienziehtechnik hergestellt werden. Dabei wird das aluminatarne Me- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver mittels Folienziehtechnik zu einer Folie geformt, gebrannt und durch Ionenaustausch in NO<sup>+</sup>- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umgewandelt.

Schichtartige NO<sup>+</sup>- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werkstoffe können vorteilhaft unter Einsatz von Siebdrucktechnik hergestellt werden. Dabei wird das aluminatarne Me- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver mittels Siebdrucktechnik auf ein Substrat aufgebracht, gebrannt und durch Ionenaustausch in NO<sup>+</sup>- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umgewandelt.

Typische Brenntemperaturen liegen zwischen 1500°C und 1650°C, wobei die Haltezeiten 1 Stunde bis 40 Stunden betragen können, jeweils auch abhängig von der Brenntemperatur.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung schichtartiger NO<sup>+</sup>- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werkstoffe besteht darin, Me- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver mittels Dünnschichttechnik auf ein Substrat aufzubringen, falls nötig zu brennen und durch Ionenaustausch in NO<sup>+</sup>- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umzuwandeln.

Großkristalline Gefüge lassen sich durch entsprechend lange Sinterzeiten und/oder hohe Sintertemperaturen und/oder Änderungen in der Stöchiometrie erreichen. Wie oben gezeigt, ist großkristallines Material erforderlich, um die Ionenleitfähigkeit zu erhöhen.

Stand der Technik, auf den in der Anmeldung Bezug genommen wird:

/1/ Hötzel, G., Weppner, W., Sensors and Actuators, 12 (1987), S. 449-453.

/2/ Rao, N., v. d. Bleek, C. M., Schoonman, J., Solid State Ionics, 52 (1992), S. 339-346.

/3/ Kale, G. M., Davidson, A. J., Fray, D. J., Solid State Ionics 86-88 (1996), S. 1101-1105.

/4/ Le Cars, Y., Thery, J., Collongues, R., Rev. Int. Hautes Temper. et Refract., 9 (1972), S. 153-160.

/5/ Harbach, F., Solid State Ionics, 13 (1984), S. 53-61.

/6/ Hodge, J. D., Journ. of the Amer. Ceram. Soc., 66 (1983), S. 166-169.

/7/ Vogel, E. M., Johnson, D. W., Yan, M. F., Amer. Ceram. Soc. Bull., 60 (1981), S. 494-496.

/8/ Radzilowski, R. H., Kummer, J. T., Inorganic Chemistry, 6 (1969), S. 2531-2533.

/9/ Thery, J., Briancon, D., Rev. Hautes Temper. et Refract., 1 (1964), S. 221-227.

/10/ wie /9/

/11/ von Zyl, A., Thackeray, M. M., Duncan, G. K., Kingon, A. I., Mat. Res. Bull., 28 (1993), S. 145-157.

#### Patentansprüche

1. Nitrosyl-Ionen leitender Werkstoff aus NO<sup>+</sup>- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, der einen Gehalt an MeAlO<sub>2</sub> von unter 2, 4 Molprozent aufweist, wobei Me mindestens ein einwertiges Metall aus Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Silber oder Tantal ist, dadurch gekennzeichnet, daß er einen mittleren Kristallitdurchmesser, gemessen senkrecht zur c-Achse des NO<sup>+</sup>- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalls, von größer 40  $\mu$ m aufweist.
2. Verfahren zur Herstellung eines Nitrosyl-Ionen leitenden Werkstoffs aus NO<sup>+</sup>- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
  - bei einem in Pulverform vorliegenden Me- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem mittleren Kristallitdurchmesser von mindestens 40  $\mu$ m wird der Gehalt an MeAlO<sub>2</sub> bestimmt und anschließend  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver zur Kompensation des MeAlO<sub>2</sub> zugegeben,
  - Brennen der Pulvermischung,
  - Ionenaustausch, bei dem Me-Ionen gegen Nitrosyl-Ionen ausgetauscht werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2 zur Herstellung eines Nitrosyl-Ionen leitenden Werkstoffs aus NO<sup>+</sup>- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ausgebildet als Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß er aus der Pulvermischung durch Preß- und Sintertechnik oder durch keramische Spritzgußtechnik geformt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 zur Herstellung eines Nitrosyl-Ionen leitenden Werkstoffs aus NO<sup>+</sup>- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ausgebildet als Folie, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus der Pulvermischung durch Folienziehtechnik geformt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2 zur Herstellung eines Nitrosyl-Ionen leitenden Werkstoffs aus NO<sup>+</sup>- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ausgebildet als Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus der Pulvermischung mittels Siebdrucktechnik auf ein Substrat aufgebracht wird.
6. Verfahren zur Herstellung eines Nitrosyl-Ionen leitenden Formkörpers oder einer Folie oder einer Schicht nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Me- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um Na- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> handelt.
7. Verwendung eines Nitrosyl-Ionen leitenden Werkstoffes aus NO<sup>+</sup>- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Anspruch 1 als sensitive Komponente eines Stickoxid-Gassensors.
8. Verwendung eines Nitrosyl-Ionen leitenden Werkstoffes aus NO<sup>+</sup>- $\beta$ "-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Anspruch 1 als NO-selektive Membran zur Entfernung von Stickoxiden aus gasförmigen Medien mittels einer elektrochemischen Pumpzelle.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

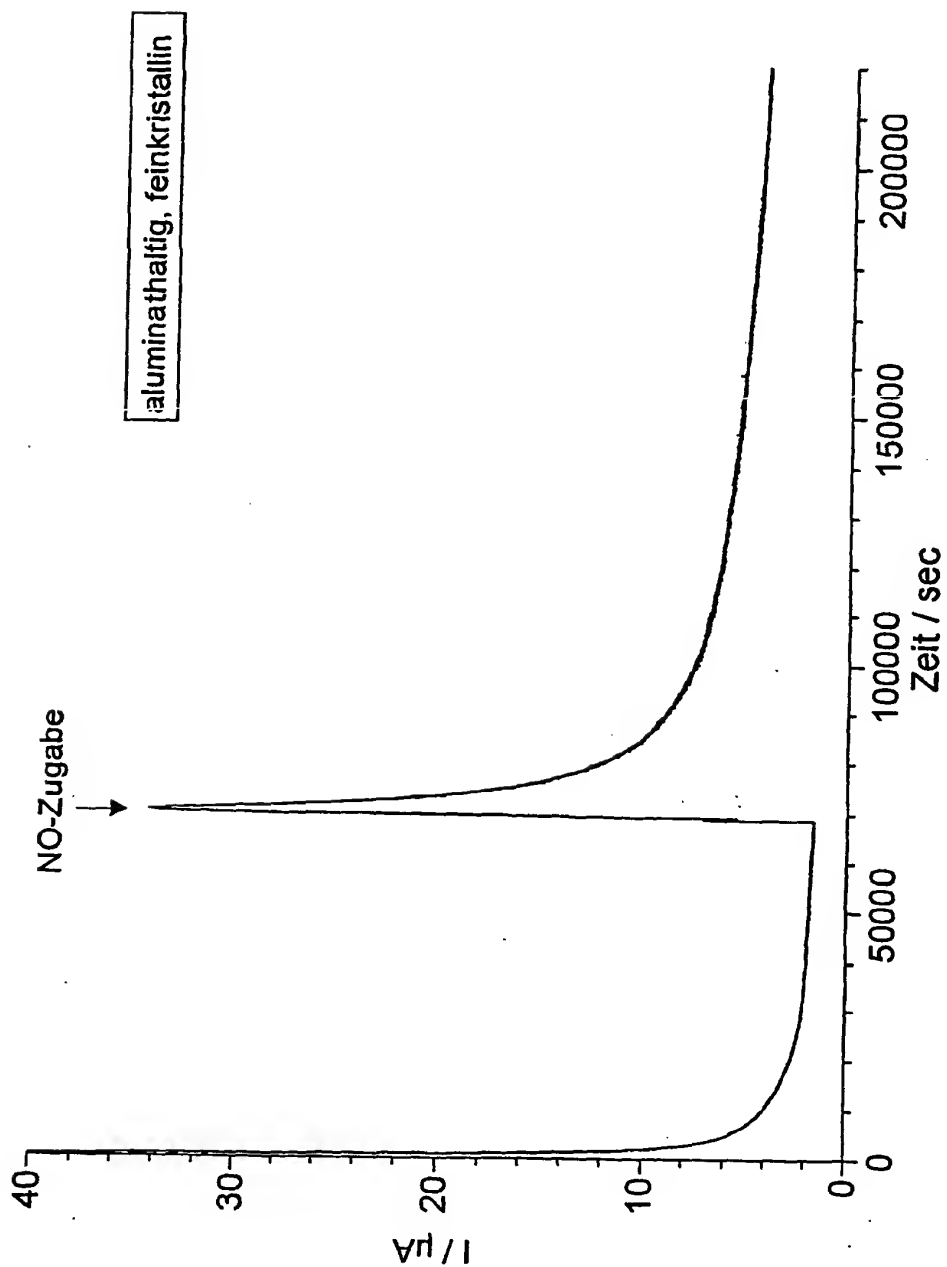
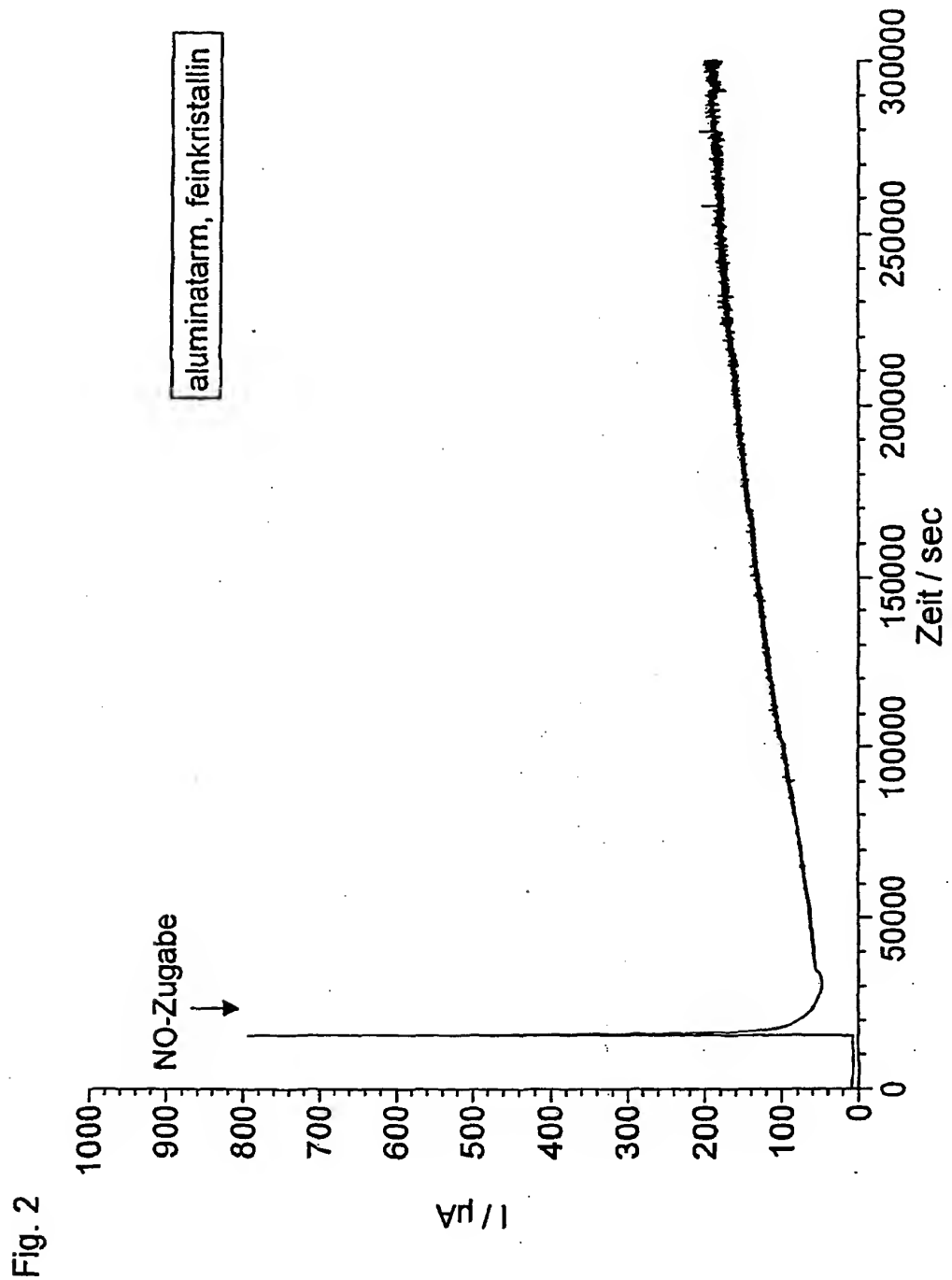


Fig. 1



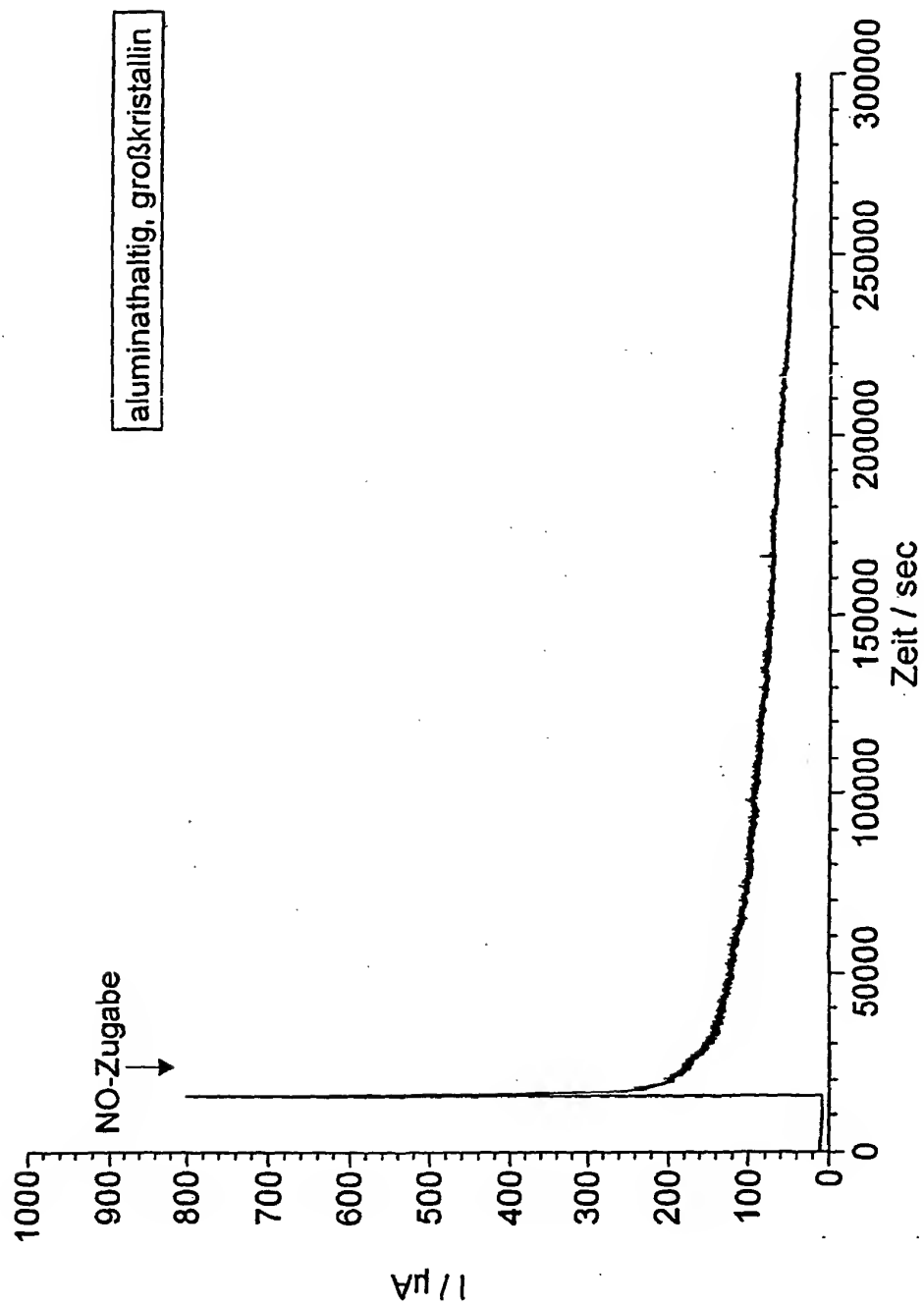


Fig. 3

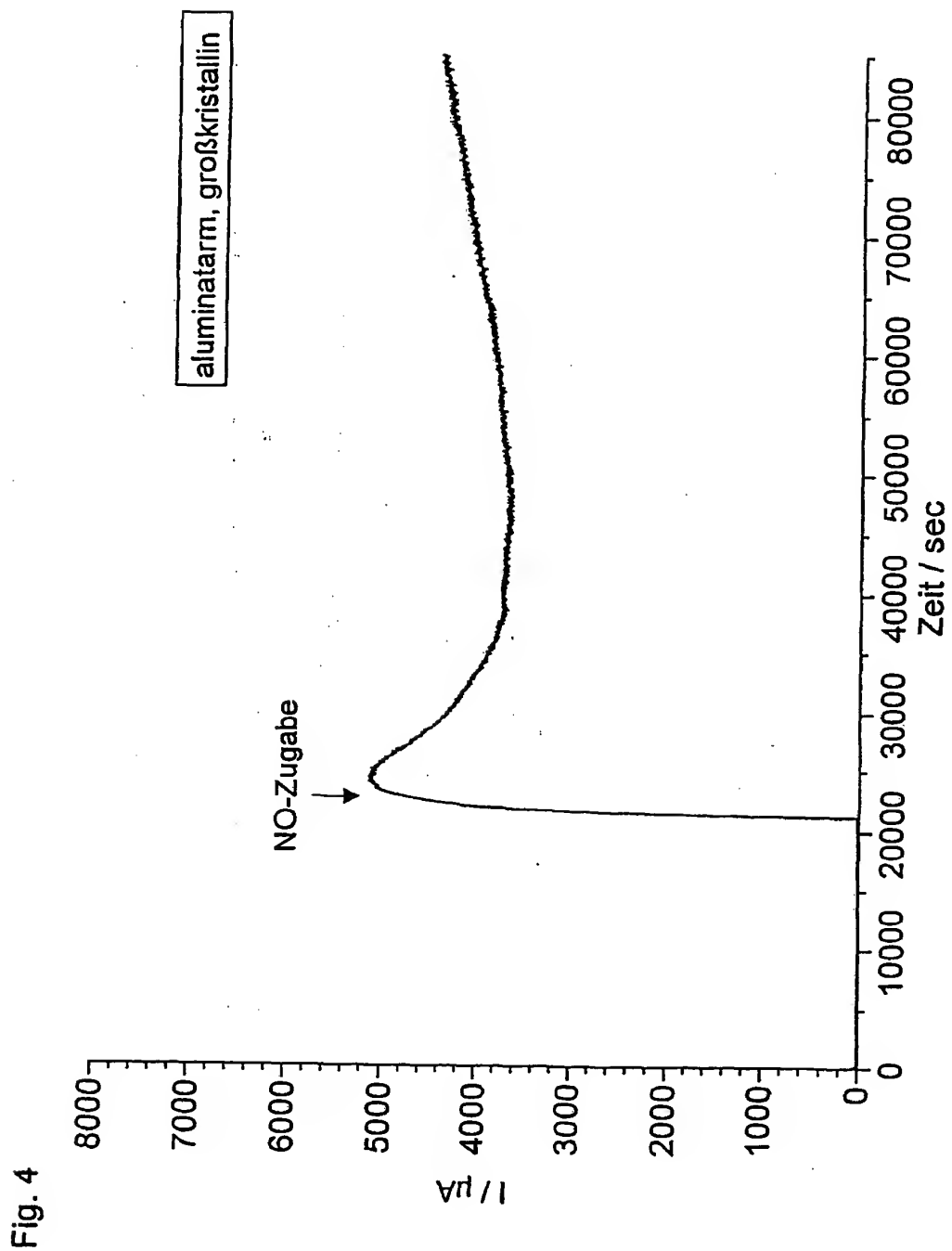


Fig. 4



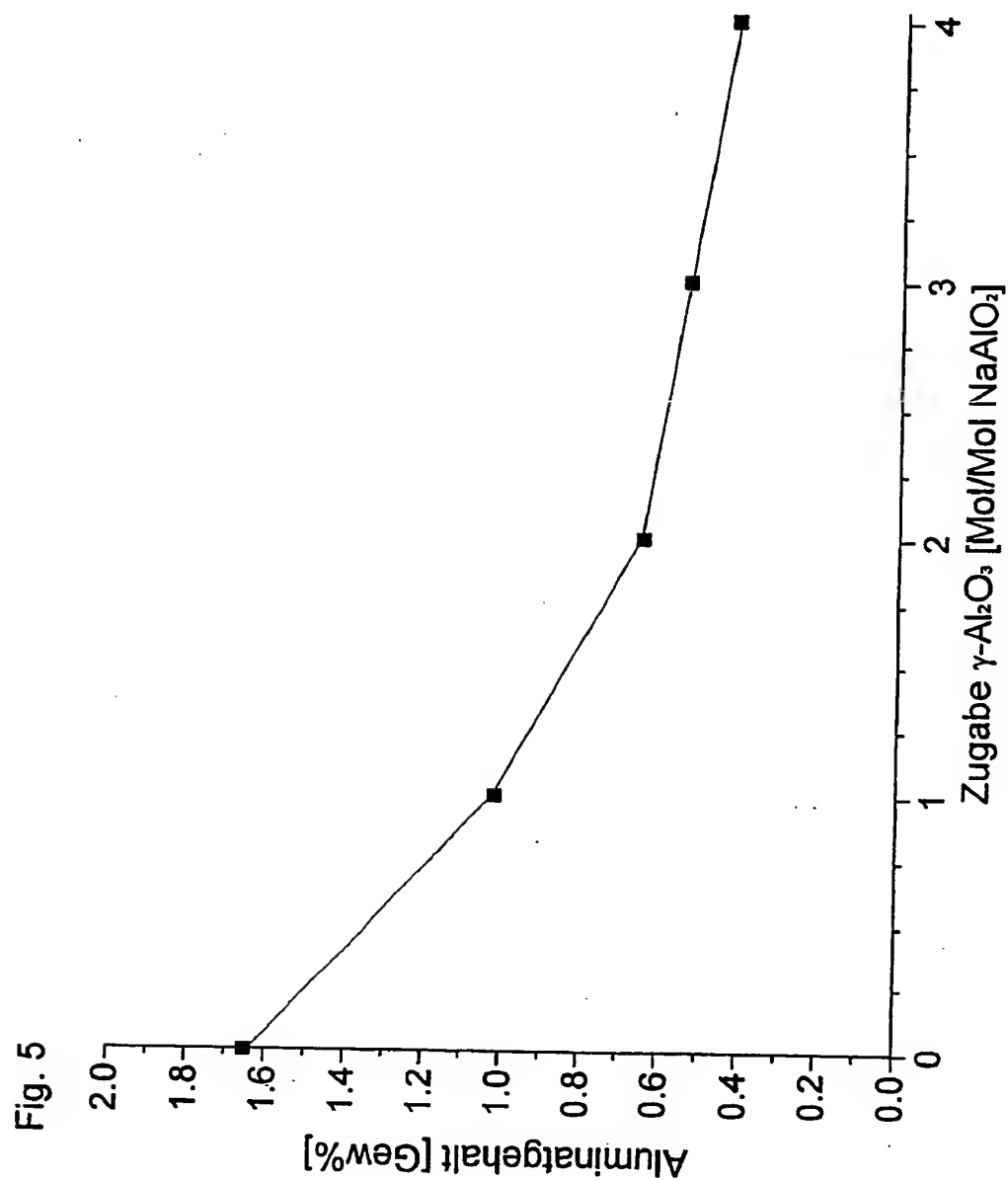


Fig. 6

